

05

О возможности управления фазово-структурным и напряженным состояниями вакуумно-дуговых наноструктурных покрытий системы Mo–N путем подачи потенциала смещения на подложку в процессе осаждения

© О.В. Соболев, А.А. Андреев, В.А. Столбовой, В.Е. Фильчиков

Национальный технический университет „ХПИ“, Харьков, Украина

Национальный научный центр „ХФТИ“, Харьков, Украина

E-mail: sool@kpi.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 10 августа 2011 г.

Рассмотрен эффект фазово-структурной и упругонапряженной неустойчивости при формировании вакуумно-дуговых покрытий системы Mo–N в условиях подачи потенциала смещения на подложку. Повышение потенциала смещения приводит как к формированию преимущественной ориентации [111] роста кристаллитов нитрида молибдена с кубической типа NaCl решеткой (γ -Mo₂N фаза), так и к появлению второй фазы с характерной для чистого молибдена кристаллической ОЦК-решеткой.

Упругодеформированное (напряженное) состояние покрытия определяется не только условиями осаждения, но и механическими свойствами подложки. Для достижения высоких значений упругодеформированного состояния необходимо осаждать на подложки с большим модулем упругости, что препятствует течению металла в межграницной области. Такие высоконапряженные покрытия с размером кристаллитов 9–14 nm обладают высокой твердостью, достигающей 45–50 GPa.

В настоящее время прослеживается явный недостаток информации по влиянию параметров вакуумно-плазменного процесса получения наиболее широко используемых нитридных покрытий, осажденных в реактивной среде, на формирование их фазового состава, структуры и напряженного состояния.

При этом основное внимание уделяется покрытиям нитридов переходных металлов с высокой теплотой образования, таких как TiN,

ZrN,NfN [1–4]. Однако при определенных режимах осаждения можно получить высокие функциональные (прежде всего механические) свойства при нанесении вакуумно-дуговых покрытий нитридов переходных металлов с относительно невысокой теплотой образования, таких систем, как Cr–N [5] Mo–N [1]. В этой связи необходимо отметить, что для последнего случая, если основываться на термодинамике формирования нитридов в системе Mo–N, то выигрыш свободной энергии при образовании фазы Mo₂N составляет — 37 kJ/mol, а при образовании фазы δ-MoN несколько меньшую величину — 34 kJ/mol [6]. Таким образом, можно ожидать, что при относительно невысоком давлении азотной атмосферы и соответственно относительно невысоком содержании азота в покрытии, например, термодинамически несколько более выгодно формирование фазы Mo₂N в сравнении с фазой δ-MoN [2,7].

Таким образом, из-за относительно невысокой теплоты образования в системе Mo–N можно ожидать сильной зависимости фазово-структурного и упругодеформированных состояний от условий формирования материала и прежде всего от энергетического фактора, во многом определяемого в высокоионизирующих вакуумно-плазменных методах получения покрытий, величиной отрицательного потенциала смещения (U_b), подаваемого на подложку в процессе нанесения [2,8].

С целью исследования такого влияния в работе были получены покрытия при использовании вакуумно-дуговой установки „Булат-6“ [1] при отрицательном потенциале подложки $U_b = -5 - -8$ V („плавающих“) и постоянных значениях -40 и -200 V.

Основываясь на предыдущих исследованиях [1,9,10], в качестве оптимальных с точки зрения получения высоких механических характеристик (твердость, адгезионная прочность, коэффициент трения) в работе использовался ток дуги $I_d = 160$ A, магнитное поле фокусировки 75 Oe при двух значениях давления реактивной азотной атмосферы 0.08 и 0.2 Pa. Температура в процессе осаждения не превышала 350°C, что позволяло получать высоконапряженное структурное состояние в покрытиях. Испаряемый материал молибден марки МЧВП. Для осаждения использовались полированные подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т, никеля (пластины толщиной 4 mm), меди (пластины толщиной 5 mm и фольга толщиной 0.2 mm). После откачивания вакуумной камеры до давления $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Pa на подложки подавали отрицательный потенциал 1000 V и при токе дуги 105 A производили очистку

и активацию их поверхности бомбардировкой ионами молибдена в течение 3–4 min. Непосредственно после очистки наносили покрытие толщиной 0.7–1.1 или 6–7 μm .

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{CuK}\alpha$ с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Размер кристаллитов определялся по уширению первых дифракционных линий (для наименьшего влияния микродеформации) из соотношения Селякова–Шеррера, а также при достаточной интенсивности рефлексов двух порядков отражения — методом аппроксимации функцией Коши [11].

Определение остаточных макронапряжений в фазах Mo и Mo_2N с кубической кристаллической решеткой осуществлялось методом рентгеновской тензометрии („ $a\text{-sin}^2\psi$ “-метод, где a — период кубической кристаллической решетки) и его модификацией в случае сильной текстуры аксиального типа. В последнем случае измерение межплоскостных расстояний производилось для различных плоскостей при определенных, кристаллографически заданных углах наклона ψ образца [12].

Микрофотографии покрытий, подвергнутых разрушению изгибом при комнатной температуре, исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840. Для их получения покрытия осаждали на медной подложке толщиной 0.2 mm.

Наноиндентирование проводили с помощью индентора „Микрон-гамма“ с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 50 g с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузкой на протяжении 30 s.

На рис. 1 приведены участки рентгенодифракционных спектров покрытий. Видно, что при невысоком отрицательном U_b в покрытиях формируется кристаллическая фаза $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (структурный тип NaCl [13]) с текстурой (преимущественной ориентацией кристаллитов) с осью [311], перпендикулярной плоскости подложки, что соответствует преимущественному расположению плоскости (311) $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ параллельно поверхности покрытия (роста). Следует отметить, что наиболее выражена данная текстура в покрытии, полученном при большом $P_N = 0.2 \text{ Pa}$ при минимальном отрицательном U_b („плавающим“ потенциале). Увеличение отрицательного потенциала смещения, а также уменьшение рабочего давления азотной атмосферы при получении покрытий Mo–N проявляется на дифракционных спектрах в

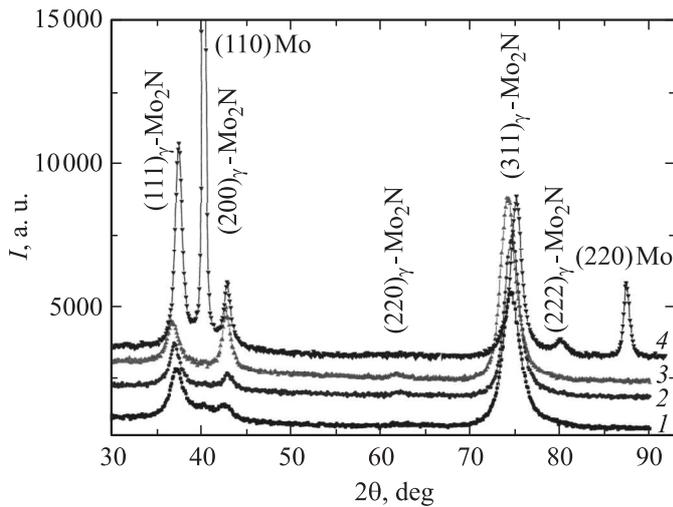


Рис. 1. Участки дифракционных спектров покрытий системы Mo–N, полученных в отсутствие подачи потенциала смещения (при „плавающем“ потенциале) и при давлении $P_N = 0.08$ Pa (1), 0.2 Pa (3), при $P_N = 0.2$ Pa и $U_b = -40$ V (2) и $U_b = -200$ V (4).

усилении отражения от плоскости (111), т.е. формировании текстуры с осью [111], перпендикулярной поверхности роста. При этом происходит смещение пиков рентгенодифракционных рефлексов в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении периода кристаллической решетки.

Для определения процессов, ответственных за наблюдаемые структурные изменения, наиболее интересен рентгенодифракционный спектр от покрытия, полученного при наибольшем потенциале смещения -200 V (спектр 4 на рис. 1). Видно, что помимо преимущественной ориентации [111] и сдвига пиков кубической фазы γ -Mo₂N в область больших углов наблюдается появление дифракционных пиков от сильнотекстурированной фазы Mo с ОЦК кристаллической решеткой и осью текстуры [110], т.е. с наиболее плотноупакованной плоскостью решетки параллельной поверхности роста.

Таким образом, анализ приведенных выше результатов свидетельствует о тенденции к обеднению по азотной составляющей покрытия

при увеличении потенциала смещения, что проявляется в появлении в качестве второй фазы — молибденовой составляющей с ОЦК кристаллической решеткой и уменьшении периода решетки фазы γ -Mo₂N. Кроме того, в этих условиях происходит формирование текстуры [111] кристаллитов фазы γ -Mo₂N.

Если рассмотреть влияние толщины покрытия на появление преимущественной ориентации роста кристаллитов фазы γ -Mo₂N фазы, то при малой толщине (0.7–1.1 μm) без подачи отрицательного потенциала смещения на подложку формируется текстура с осью [100], перпендикулярной поверхности роста. Это проявляется в относительном усилении интенсивности дифракционных пиков от плоскостей (200) и (400). При этом, как уже отмечалось, в толстых покрытиях толщиной 6–7 μm формируется преимущественная ориентация кристаллитов с плоскостью (311), параллельной поверхности роста.

Анализ субструктурных характеристик (размер кристаллитов и микродеформация) показал, что в покрытиях, нанесенных при „плавающем“ потенциале смещения на стальные и никелевые подложки с относительно высоким модулем упругости, при увеличении толщины покрытия происходит уменьшение микродеформации в кристаллитах от 0.9–1.2% при толщине покрытия 0.7–1.1 μm до 0.3–0.35% при толщине покрытия около 7 μm . Размер кристаллитов при этом составлял 9–14 nm.

При подаче $U_b = -40\text{ V}$ размер кристаллитов увеличивался, достигая величины 13–14 nm. В случае образования двухфазного покрытия при подаче большого потенциала смещения (-200 V) размер кристаллитов ОЦК-Mo составлял 80 nm, а нитрида молибдена Mo₂N оставался относительно небольшим – 20 nm.

Следует отметить, что покрытия с размером кристаллитов нитрида молибдена Mo₂N 9–14 nm оказались достаточно твердыми (с твердостью, достигающей 45–50 GPa), т. е. такие покрытия являются типично наноструктурными высокотвердыми [2–4].

Упругое макронапряженно-деформированное состояние покрытий, определенное методом многократных наклонных съемок, было сжимающим. В первой серии образцов исследовалось влияние типа подложки на величину упругой макродеформации покрытия. Вычисленная из углов наклона „ $a\text{-sin}^2\psi$ “-графиков величина сжимающей деформации на стальной подложке при толщине 0.9 μm достигала величины –2.1%, а при толщине 7 μm — составляла –1.98%. Для покрытий соответствующих толщин на никелевой подложке значения упругой

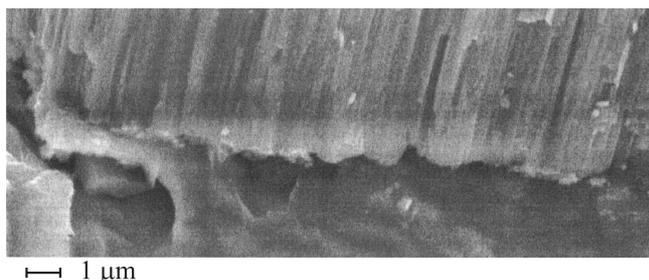


Рис. 2. Морфология излома нитридного высоконапряженного вакуумно-дугового покрытия на медной подложке.

макродеформации составляли соответственно -1.71 и -1.62% , а для покрытий на медной подложке (с наименьшим среди используемых в работе подложек модулем упругости $E = 110$ ГПа [14]) даже при толщине покрытия $7 \mu\text{m}$ макродеформация составляла -0.65% . Таким образом, тип, а точнее, упругие характеристики подложки являются существенным фактором при формировании остаточного (упругого) макронапряженно-деформированного состояния вакуумно-дуговых покрытий нитрида молибдена.

Пересчет полученных значений макродеформации в макронапряжения показал, что на подложке из пластичной меди величина сжимающих макронапряжений составляет -2.7 ГПа, а на подложках с большим модулем упругости (никель, сталь) величина упругих напряжений сжатия, сохраняемая в покрытии, значительно выше и составляет $-6.5 - -7.4$ ГПа.

Отметим, что более низкие значения напряжений в покрытиях, осажденных на пластичную медную подложку, обусловлены стимулированными высокими напряжениями процессов течения на границе [15]. Причина в том, что развитие напряжений сжатия в покрытии обуславливает развитие компенсирующих растягивающих напряжений в подложке, что при превышении предела текучести приводит к процессу течения в зоне контакта (рис. 2).

Макродеформация для покрытий с наибольшей твердостью достигала больших значений $-1.9 - -2.0\%$. Эти значения соответствуют действию сжимающих макронапряжений величиной $-6.5 - -6.9$ ГПа. В случае двухфазного материала (большой потенциал смещения —

200 V) макродеформация сжатия в нитриде молибдена уменьшается до -0.5% , а в молибдене формируется деформация растяжения величиной $+0.28\%$ (соответствует действию макронапряжений растяжения величиной 0.67 GPa). При этом средняя твердость таких покрытий не превышает $25-27$ GPa.

Период решетки в недеформируемом сечении [11] для толстых покрытий как на медной, так и на никелевой подложках составил 0.4187 nm, что выше табличного значения 0.4163 nm. В тонких (около 1 μm) пленках период решетки был еще выше и составлял 0.41957 nm.

Наименьший период решетки 0.41590 nm наблюдался в покрытии, полученном при наибольшем $U_b = -200$ V. Также достаточно низким оказался период решетки (0.4161 nm) в покрытиях, полученных при малом давлении азота $P_N = 0.08$ Pa. Для покрытий, полученных при относительно большом давлении азота $P_N = 0.2$ Pa, значения периодов были большими и составили $0.41840-0.41888$ nm.

Таким образом, установлено, что как структурное состояние и фазовый состав, так и упругонапряженное состояние вакуумно-дуговых покрытий системы Mo-N являются сильно чувствительными к величине подаваемого отрицательного потенциала смещения и соответственно энергии частиц, бомбардирующих растущее покрытие. В случае нитридов с относительно невысокой теплотой образования, к которым относится нитрид молибдена, такая чувствительность позволяет в значительной мере управлять структурно-фазовым и упругонапряженным состояниями покрытий в относительно узком диапазоне U_b (до -200 V). Такой диапазон является, с одной стороны, технологичным [1], а с другой — не приводит к интенсивному вторичному распылению формируемого покрытия [2]. В этом диапазоне повышение потенциала смещения приводит к появлению не только преимущественной ориентации [111] роста кристаллитов нитрида молибдена (фаза γ -Mo₂N), но и второй фазы с характерной для чистого молибдена кристаллической ОЦК-решеткой. При этом уменьшаются сжимающие макронапряжения и твердость покрытий.

Для достижения высокого упругодеформированного (напряженного) состояния необходимо осаждать на подложки с большим модулем упругости, что препятствует течению металла в межграничной области. Такие высоконапряженные покрытия с размером кристаллитов $9-14$ nm обладают высокой твердостью, достигающей $45-50$ GPa.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Горбаню за проведение механических испытаний покрытий методом наноиндентирования.

Список литературы

- [1] Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. 317 с.
- [2] Азаренков А.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. Харьков: Изд-во ХНУ им. Каразина, 2011. 344 с.
- [3] Шпак А.П., Наконечная О.И., Куницкий Ю.А., Соболев О.В. Механические свойства покрытий на основе титана. К.: ИМФ НАНУ, 2005. 84 с.
- [4] Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Kirik G.V., Makhmudov N.A., Pyashenko M.V., Shypulyenko A.P., Kaverin M.V., Tashmetov M.Yu., Pshyk A.V. // Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Wiley, 2010. V. 31. N 7. P. 127–138.
- [5] Кунченко В.В., Андреев А.А., Кунченко Ю.В., Карташов Г.Н. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2004. Т. 85. № 3. С. 87–95.
- [6] *Smithells Metals Reference Book* (Ed. E.A. Brandes). London: Butterworth Heinemann, 1992. 1783 p.
- [7] Kazmanli M.K., Urgen M., Cakir A.F. // *Surface and Coatings Technology*. 2003. V. 167. P. 77–82.
- [8] Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. // ФММ. 2011. Т. 112. № 2. С. 199–206.
- [9] Андреев А.А., Соболев О.В., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Сердюк И.В. // Физическая инженерия поверхности. 2011. Т. 9. № 1. С. 15–20.
- [10] Андреев А.А., Соболев О.В., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Мамон В.В. // Физическая инженерия поверхности. 2010. Т. 8. № 1. С. 28–35.
- [11] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
- [12] Genzel C., Reinert W. // *Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research*. 1998. V. 166. N 2. P. 751–762.
- [13] Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969. 380 с.
- [14] *Физические величины: Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [15] Соболев О.В., Андреев А.А., Григорьев С.Н., Горбань В.Ф., Волосова М.А., Алешин С.В., Столбовой В.А. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2011. Т. 98. № 4. С. 174–177.